

⑩日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭52—109409

⑤Int. Cl. ²	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	④公開 昭和52年(1977)9月13日
B 22 F 3/12		10 A 62	6222—42	
C 22 C 1/08		59 E 312	6790—57	発明の数 2
C 22 C 27/02	1 0 3	10 A 603	6222—42	審査請求 未請求
H 01 G 9/04		10 F 24	7047—42	

(全 6 頁)

⑤電子工業用多孔質金属物体の製造法

シヤイム 5 アムアルテンスポルト
ブラッツ 7

②特 願 昭52—24930

⑦出 願 人 ヘルマン・ツエー・スタルク・
ベルリン

②出 願 昭52(1977)3月9日

優先権主張 ③1976年3月11日③西ドイツ国

ドイツ連邦共和国1ベルリン19
エツシエンアレ—36

④P 2610224.9

⑫発 明 者 ラインハルト・ヘーン

⑧代 理 人 弁理士 小田島平吉

ドイツ連邦共和国3394ランゲル

明 細 書

1. [発明の名称]

電子工業用多孔質金属物体の製造法

2. [特許請求の範囲]

1. 金属粉末を加圧下に成形することからなる多孔質金属物体の製造法において、成形前に金属粉末を約0.01～約10重量%の無機滑剤と混合し、これにより焼結金属物体はまだ無機滑剤の2～70重量%を含有することを特徴とする方法。

2. 成形物体を焼結することを含み、焼結金属物体は無機滑剤の2～70重量%を含有する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 無機滑剤は周期律表の第ⅤおよびⅥ亜族の元素の硫化物、セレン化物およびテルル化物からなる群より選ばれた一員である特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 無機滑剤は窒化ホウ素および窒化ケイ素か

らなる群より選ばれた一員である特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 異なる無機滑剤の混合物を使用する特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 周期律表第Ⅳ、ⅤおよびⅥ亜族の元素からなる群より選ばれた元素の硫化物を混合して含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. 金属粉末はタンタルまたはタンタルの合金からなる特許請求の範囲第1項記載の方法。

8. 金属粉末は0.02～5重量%の無機滑剤と混合する特許請求の範囲第1項記載の方法。

9. 特許請求の範囲第1項記載の方法によつて製造された生体の成形物体。

10. 特許請求の範囲第2項記載の方法によつて製造された焼結された成形物体。

11. 特許請求の範囲第10項による電解コンデンサ用焼結陽極。

1.2 周期律表第ⅣB、ⅤBおよびⅥB族からなる群よりえられた基材金属粉末と、周期律表第ⅦおよびⅧ族の元素の硫化物、セレン化物およびテルル化物ならびにホウ素およびケイ素の窒化物からなる群よりえられた少なくとも1種の無機滑剤とからなり、該滑剤は約0.01～約10重量%の量で存在することを特徴とする成形焼結物体を形成するための混合物。

1.3 基材金属はタンタルである特許請求の範囲第1.2項記載の混合物。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は、高度に多孔質の焼結物体(コンパクト)の製造に関する。さらに詳しくは、本発明は、成形(プレス)操作を促進させ、同時に、最終コンデンサーの電気的性質を改良するため滑剤を添加することにより電解コンデンサー製作用金属陽極を製造することに関する。

高度に多孔質の粉末の使用または低い焼結温度または成形密度によつて、あるいは短縮された焼結期間によつてさえ、影響されうる。しかしながら、実際には、適切な機械的強度も最終金属物体から期待されるので、すべての前記影響因子をある限界以上に変えることは困難である。さらに、金属物体の焼結の間、後処理が起こり、これは焼結温度に依存する。したがつて、焼結期間または焼結温度のいずれをも低下させすぎることにはできない。さらに焼結物体の1gあたりの最大充電 $1\mu F \cdot V/g$ を望む場合、プレス密度を低くしてはならない。普通これは既知の従来法に従い有機結合剤の添加により実行され、有機結合剤の添加により工具は潤滑されかつ粉末粒子は互いに結合する。同時に、これによりプレス物品中のプレスされた金属粉末の分布は統計学的に均一となる。既知の結合剤はシヨウノウ(天然または合成)、カーボ

電解コンデンサー用金属陽極は、成形工具を保護するため、さらに所望の低い生密度をもつ成形物品を得るため、有機成形助剤、たとえばシヨウノウまたはワックスを加えながら金属粉末をプレスすることによつて普通に製造される。有機成形助剤は、焼結金属物体に所望の多孔性を付与するために、かならず必要である。多孔度が大きくなればなるほど、成形物品の内表面は大きくなるであろうから、誘電体としてもコンデンサーのキャパシタンスを決定する助けをする成形により生成する酸化物層の表面も大きくなる。「充値」とは、キャパシタンスと成形電圧との積を意味し、これは式 $L = V \cdot f \cdot C$ に従い、そして

$$V \cdot f = \text{成形電圧 (V)}$$

$$C = \text{キャパシタンス (μF)}$$

$$L = \text{充値}$$

表面は多くの因子によつて影響され、たとえば

シワックス、ニブリンワックス、ステアリン酸、アセチルセルロース、それらの単独または組み合わせてである。成形工程に所望の性質を得るため、通常2～10重量%を加える。

しかしながら、これらの既知の英産されている方法は、焼結前に有機結合剤を除去しなければならない。この除去は200～900°Cの熱処理によつてなされる。この「脱ワックス」は、金属粉末が酸化される傾向があるため、真空中で実施しなければならない、これには追加の経費を要する。

金属粉末を結合剤の添加なしにプレスすると、成形工具は異常にはやく摩耗してしまう。その上、成形物品は非均質な密度をもつ。これらの欠点は、既知のハロゲン化有機溶媒、液体またはガス、たとえばトリクロロエチレン、フレオン(ジクロロジフルオロメタン)などの使用によつてさえも適

切に克服できない。なぜなら、プレスした物品中の空隙の変化は不満足に残留するからである。

多年にわたる試験によると、滑剤を添加しないで金属粉末を陽極に成形する間、工具が摩耗してしまいうまで約50000回のプレスを期待できることが示された。同じ陽極の大きさにおいて、滑剤として、たとえばトリクロロエチレンを使用すると、工具の期待使用寿命は100000回のプレス操作にまでなりうるであろう。2重量%のショウノウを使用しかつ同じ金属粉末および同じ工具を使用して同じ大きさの陽極を作る場合、約800000回のプレス使用寿命を期待できる。このことは成形工程に滑剤の使用がいかに重要であるかを示している。

したがって、先行技術から成形陽極の経済的製造に滑剤の添加は必要であると結論しなければならない。加えた滑剤は、焼結物体へのマイナスの

影響を防ぐため、焼結工程前に完全に除去しなければならない。前述のように、滑剤の除去には多くの経費を伴う。

本発明によれば、驚くべきことには、既知の無機滑剤を成形助剤として使用すると、工具の寿命はかなり延びしかつプレス物体中の金属粉末の分布は均質となるというように、この滑剤はプレスサイクルに非常に有益な影響をおよぼすことがわかった。成形混合物の全重量に基づいて、0.01~10重量%、好ましくは0.02~5重量%の無機滑剤を使用する。

生のプレス物品は、無機滑剤を除去せずに、焼結できる。得られた焼結物体の密度は、とくにプレス物体の生密度よりしばしば低い。焼結後滑剤の一部が陽極中に残留しているにもかかわらず、電気的性質は有意に改良される。

とくに適当な滑剤は、本発明によれば、周期律

表第IV、VおよびⅥ族の硫化物、セレン化物およびテルル化物ならびにホウ素およびケイ素の窒化物である。さらに、滑剤とバルブ金属粉末との混合前に、滑剤の一部を無機酸化物と容易に混合でき、滑剤の機械的品質は低下しないことがわかった。基材金属はタンタルおよびその合金ならびに周期律表第IVB、VBおよびⅥB族の他の金属およびそれらの合金であることができる。

次の実施例により、本発明の利点を説明する。本発明はこれらの実施例により限定されない。試験は焼結温度1550~1850°C、焼結時間10~40分において行い、そして生製品のプレス密度は6~8g/cm³であつた。これらの条件は本発明の実施に適当な条件である。

陽極の滑剤の効果をよりよく判断するため、使用したコンデンサー品質のタンタル金属粉末、プレスした陽極の生密度、焼結時間および焼結温度

を次の実施例において一定に保つた。これにより、充電値に関する添加剤の効果、残留電流、直列抵抗、破壊電圧および焼結陽極の密度を直接推定できる。

実施例 1

普通のコデンサー品質のタンタル金属(仕様書に従いHermann C. Storch, Berlinにより製造されたタンタル金属粉末グレード290)を0.25%の碲化モリブデン(Hermann C. Storch, Berlin製の平均粒度0.6~0.8μmの極微細Molyform 15)とよく混合した。この混合物をDorst (ドースト) TPA-S Excenter Press (エキセンタ・プレス)で直径6.5mmの陽極に圧縮成形した。陽極の重量は2gであり、生密度は約7g/cm³であつた。次いで、陽極を1600°Cにおいて80分間焼結した。焼結し、圧上げた陽極は密度が6.8g/cm³であつた。分析すると、

0.16%の MoS_2 が焼結陽極中に残留することが示され、これは使用した固体の滑剤硫化モリブデンの64%に相当する。本発明により得られた陽極を電気的に試験すると、充電 $8540\mu\text{FV/g}$ において残留電流は $25\mu\text{A/g}$ 、放電電圧は 184V および等価直列抵抗は 6.4Ω であった。

添加剤を加えないで、同じ生密度でかつ同じ条件下で同じタンタル金属グレード290を圧縮成形すると、次の電気的値が得られる。

残留電流 $24\mu\text{A/g}$

充電 $6420\mu\text{FV/g}$

等価直列抵抗は 7Ω であり、放電電圧は 181V である。

本発明による陽極の焼結密度は生密度より8%低くかつ比較陽極の焼結密度より8%低いことは、往々に値する。1gあたりの充電は8%上昇し

$6700\mu\text{FV/g}$ であつた。放電電圧は 150V に上昇した。

実施例 3

タンタル金属粉末290Rを、実施例1におけるように、0.2%の硫化ホウ素とよく混合し、プレスして生密度 7g/cm^3 とし、 1600°C において80分間焼結した。分析すると、使用した硫化ホウ素の55%が焼結陽極中にまだ存在した。陽極の焼結密度は 6.7g/cm^3 と測定された。電気的試験によると、充電 $7500\mu\text{FV/g}$ において残留電流は $1.9\mu\text{A/g}$ 、直列抵抗は 6.8Ω 、そして放電電圧は 128V であつた。

ある数の他の固体の滑剤を使用し、硫化物を添加または添加しないで試験を行つた。これらの試験の本質的な結果を、表1~4に記載する。これらはすべて、本発明による固体の滑剤の仕上げ焼結陽極の電気的性質に対する正の効果を示す。

実施例1の本発明の陽極を使用して、従来法により型 $150\mu\text{F}/80\text{V}$ の一体的導体被膜をもつ乾式コンデンサーを製作した。極を逆にしたとき、これらのコンデンサーは残留電流の変化を示さなかつたが、比較陽極のコンデンサーは反対方向にわずか 25V まで充電できるだけであつた。

実施例 2

タンタル金属粉末、コンデンサー品質290R（実施例1におけるような）を、0.8%の硫化タンタルとよく混合し、実施例1と同じ配置に生密度7の陽極に圧縮成形した。 1600°C で80分焼結したのち、密度 6.9g/cm^3 の焼結陽極が得られ、 TaS_2 の残留量は0.064%であり、これは使用した硫化タンタルの8%に相当する。電気的試験を行なうと、残留電流は $1\mu\text{A/g}$ に低下したことが示された。この値は顕著な値である。容量は等価直列抵抗 5.8Ω において依然として

さらに、実施例1の混合物を使用することにより、プレス工具に対する実質的な攻撃を200,000回のプレス後視認できたが、滑剤を加えないと、プレス工具は150,000回のプレス後取り替えなければならなかつた。

表 1

滑 剤	硫 化 物				添加せず
	MoS_2	WS_2	MoS_2	TaS_2	
金属粉末のTaのグレード	290	290	290	290	290
滑剤の添加量	0.25%	0.20%	3%	0.8%	添加せず
焼結金属中の滑剤の量	0.18%	0.06%	0.1%	0.06%	—
生 密 度 (g/cm^3)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
焼結密度 (g/cm^3)	6.8	6.8	6.9	6.9	7.4
焼結温度 ($^{\circ}C$)	1600	1600	1600	1600	1600
焼結時間 (分)	30	30	30	30	30
充 電 ($\mu FV/g$)	8540	8500	6800	6700	6420
残留電流 ($\mu A/g$)	2.5	2.9	4.0	1.0	2.4
等価直列抵抗 (オーム)	6.4	6.8	6.8	5.8	7.0
焼結物体中の滑剤の使用量(%)	6.4	3.0	3.3	7.5	—

表 2

滑 剤	セレン化物		添加せず
	WSe_2	$TaSe_2$	
金属粉末のTaのグレード	290	290	290
滑剤の添加量	0.28%	0.28%	添加せず
焼結金属中の滑剤の量	0.043%	0.045%	—
生 密 度 (g/cm^3)	7.0	7.0	7.0
焼結密度 (g/cm^3)	7.1	7.4	7.4
焼結温度 ($^{\circ}C$)	1600	1600	1600
焼結時間 (分)	30	30	30
充 電 ($\mu FV/g$)	7300	6800	6420
残留電流 ($\mu A/g$)	2.6	1.8	2.4
等価直列抵抗 (オーム)	6.9	6.9	7.0
焼結物体中の滑剤の使用量(%)	15.4	16.1	—

表 8

滑 剤	窒 化 物			添 加 せ ず
	BN	BN	Si ₃ N ₄	
金属粉末のT _a のグレード	290	290	290	290
滑剤の添加量	0.2%	8%	0.18%	添加せず
焼結金属中の滑剤の量	0.11%	2.16%	0.06%	
生 密 度 (g/cm ³)	7.0	7.0	7.0	7.0
焼結密度 (g/cm ³)	6.7	5.8	7.2	7.4
焼結温度 (°C)	1600	1600	1600	1600
焼結時間 (分)	80	80	80	80
充 電 (μFV/g)	7500	6580	7200	6420
残留電流 (μA/g)	1.9	1.7	1.0	2.4
等価直列抵抗 (オーム)	6.8	6.0	7.1	7.0
焼結物体中の滑剤の使用量 (%)	5.5	2.7	4.6	—

表 4

滑 剤	混 合 物			添 加 せ ず
	MoS ₂ +HfO ₂	BN+NbSe ₂	BN+Si ₃ N ₄ +MoO ₃	
金属粉末のT _a のグレード	290 R	290 R	290 R	290 R
滑剤の添加量	0.2%+0.1%	0.1%+0.3%	100ppm+100ppm+800ppm	—
焼結金属中の滑剤の量	0.16+0.04	0.04+0.028	70ppm+54ppm+120ppm	—
生 密 度 (g/cm ³)	7.0	7.0	7.0	7.0
焼結密度 (g/cm ³)	6.8	6.8	6.6	7.4
焼結温度 (°C)	1600	1600	1600	1600
焼結時間 (分)	80	80	80	80
充 電 (μFV/g)	7180	7080	7600	6420
残留電流 (μA/g)	2.0	2.5	2.8	2.4
等価直列抵抗 (オーム)	6.5	6.6	6.4	7.0
焼結物体中の滑剤の使用量 (%)	6.7	1.7	4.9	—